

DENTAL CEMENT COMPOSITION

Publication number: JP58099406 (A)

Publication date: 1983-06-13

Inventor(s): MURATA YASUO; IWAMOTO OSAMU; KUSUMOTO KOJI +

Applicant(s): TOKUYAMA SODA KK +

Classification:

- international: A61K6/02; A61K6/06; A61K6/08; A61K6/02; (IPC1-7): A61K6/02; A61K6/06; A61K6/08

- European:

Application number: JP19810196268 19811208

Priority number(s): JP19810196268 19811208

Also published as:

 JP2013642 (B)

 JP1589310 (C)

Abstract of JP 58099406 (A)

PURPOSE:The titled composition causing no reduction in mechanical strength, having low decay properties, obtained by blending powder prepared by mixing fluoride-containing aluminosilicate glass powder with a specific soluble polymer with a solution of a polymer of an unsaturated carboxylic acid. CONSTITUTION:A solution component comprising a polymer of copolymer of an unsaturated carboxylic acid such as methacrylic acid, maleic acid, etc. is blended with a powdery component obtained by covering aluminosilicate glass powder comprising silica and alumina as main components and a fluoride with a polymer (e.g., polyvinyl pyrrolidone, polyethylene glycol, polyethylene-imine, etc.) of an aprotic polar monomer containing nitrogen and/or oxygen, to give a dental cement composition. EFFECT:Having good workability in blending, capable of preventing second decay.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—99406

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和58年(1983)6月13日

A 61 K 6/02

6527—4C

発明の数 1

6/06

6527—4C

審査請求 未請求

6/08

6527—4C

(全 4 頁)

① 歯科用セメント組成物

徳山市御影町1番1号徳山曹達
株式会社内

② 特 願 昭56—196268

③ 発 明 者 楠本敏士

④ 出 願 昭56(1981)12月8日

徳山市御影町1番1号徳山曹達
株式会社内

⑤ 発 明 者 村田康雄

⑥ 出 願 人 徳山曹達株式会社

徳山市御影町1番1号徳山曹達
株式会社内

徳山市御影町1番1号

⑦ 発 明 者 岩本修

明 細 書

1. 発明の名称 歯科用セメント組成物

2. 特許請求の範囲

(a) 不飽和カルボン酸の重合体又は共重合体を含む
有機液成分と(b) シリカ、アルミナを主成分としてフッ化物を
含むアルミノシリケートガラス粉末に、樹脂及
び/又は酸素を含有する非プロトン型塩基性単量
体の重合体を複合した粉成分、

とを混合してなる歯科用セメント組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、崩壊率を低下させた歯科用セメント
組成物の改良に関する。詳しくは不飽和カルボン
酸の重合体又は共重合体の溶液とフッ化物を含む
アルミノシリケートガラス粉末に下記に説明する
特定の可溶性ポリマーを表面被覆した粉末とを混
合練和してなる歯科用セメント組成物に関する。
本発明は従来の歯科用セメント組成物に比べて崩
壊率の大きく低下したセメント組成物即ちグラス
アイオノマーセメントを提供するものである。

グラスアイオノマーセメントは近年開発された
新しい歯科用セメントでウィルソン (A.D. Wilson)
らによつて広範な研究 (例えば特公昭 50—24328)
がなされている。このセメントは特に歯質によく
密着し、歯質に対する溶解性がすぐれ、機械的強
度も備えており、歯髄毒性が少ないなどの特徴
をもっている。しかし一方他の歯科用セメント、
例えばリン酸亜鉛セメントに比べて崩壊率が高い
ためにいくつかの問題を惹き起し、グラスアイオ
ノマーセメントの大きな欠点となつていた。例え
ばセメント中の溶解性成分が長期に亘つて液中
へ溶出していき、遂にはセメント中或いは歯髄と
の間に空隙を生じて虫歯菌が侵入する余地を与え、
二次う蝕の原因をつくつていた。崩壊率はセメン
ト中の溶解性成分の溶出量及びセメント組織の崩
壊を示す尺度でセメントの評価において最も重
要な因子の一つであり、これを低下若しくはなく
すことができれば、歯科用セメントの大きな問題
を解決することになり、更に安定した物性を与え
るので一層応用範囲が広がると思われる。

本発明者は、上記観点より崩壊率の問題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、粉成分に特定の可溶性ポリマーを被覆することにより、機械的強度を低下させることなく、低崩壊性のグラスアイオノマーセメントが得られることをみいだし本発明を完成させた。

本発明は、(a)不飽和カルボン酸の重合体又は共重合体を含む溶液成分と、(b)シリカ、アルミナを主成分としてフッ化物を含むアルミノシリケート粉末に、強酸及び/又は酸素を含有する非プロトン型極性単量体の重合体を被覆した粉成分とを混合してなる歯科用セメント組成物である。

本発明で用いる酸成分は不飽和カルボン酸の重合体又は共重合体を含む溶液である。歯科用セメントの酸成分として不飽和カルボン酸の重合体又は共重合体が使用されることは公知である。本発明に於いてもこれら公知の不飽和カルボン酸の重合体又は共重合体例えば特公昭54-21858に記載されているようなものが使用出来る。一般にはアクリル酸の重合体又は共重合体が崩壊率が

低い理由で最も広く使用されるが他の不飽和カルボン酸例えばメタクリル酸、マレイン酸等の重合体又は共重合体を使用することも出来る。また上記不飽和カルボン酸の共重合体のモノマーとして不飽和カルボン酸と共重合可能なモノマーであれば特に限定されず用いる。例えばイタコン酸、マレイン酸、メタクリル酸、アクリル酸等の塩基性又は弱塩基性カルボン酸モノマーやメチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のアクリル酸類、メタクリル酸類の相互のモノマーが最も好適に使用される。

本発明に於ける不飽和カルボン酸の重合体又は共重合体を製造する方法は特に限定されず公知の方法を採用することが出来る。例えば水溶液中でラジカル開始剤例えば過硫酸塩のラジカル開始剤を用い、必要に応じて、イソプロピルアルコール、ブタジエン、メタクリル酸等の連鎖移動剤を添加して不飽和カルボン酸を重合又は共重合させればよい。

また本発明で用いる不飽和カルボン酸の重合体

又は共重合体の分子量は特に限定されず適宜決定して用いればよいが一般には5000~50000の平均分子量を有するものが好適に使用される。そして本発明の液成分とする場合は溶液例えば水溶液中に30~70重量%となるように溶解させて用いられるのが最も好適である。

本発明で使用する他方の成分である粉成分はシリカ、アルミナを主成分としフッ化物を含むアルミノシリケートガラス粉末に、強酸及び/又は酸素を含有する非プロトン型極性単量体の重合体を被覆したものである。

上記シリカ、アルミナを主成分としフッ化物を含むアルミノシリケート粉末はそれ自体歯科用セメント粉末として公知のものである。本発明に於いてはこれらの公知のものが特に限定されず用いる。一般には例えばシリカ、アルミナ、水晶石、螢石等を適当な割合で混合して100~1400°Cの温度下に融解してガラス化する。このガラス状物を急冷例えば水中に投入して冷却した後、ミルで粉砕して平均粒子5~30μmの粉末とすれば

よい。またアルミナの代りにフッ化アルミニウム、リン酸アルミニウムを一価又は全部を用いることも出来る。このようにして製造された粉末はシリカ、アルミナを主成分としフッ化物を含むアルミノシリケートとなる。このものはまたフルオロアルミノシリケートと称される場合もあり、本発明の粉末として必要な成分となる。

本発明で最も好適に使用されるフッ化物を含むアルミノシリケート(フルオロアルミノシリケート)の代表的な組成を例示すれば、例えばシリカ; 25~60%、アルミナ; 20~40%、酸化カルシウム換算でカルシウム含量; 5~30%、フッ素含量; 1~10%以下、その他の混入成分例えばナトリウム、リン等は夫々10%以下のものが好適に使用される。

前記本発明においてアルミノシリケートガラス粉末に被覆するに用いるポリマーは、ポリマー中にカルボン酸やスルホン酸のようなプロトン型強官能基を含まず、強酸及び/又は強酸を含有する非プロトン型の極性単量体から誘導されるポリ

マーである。然るポリマーの代表的なものを挙げれば例えば水溶性でアクリル酸と親和性をもつポリビニロリドンやポリエチレングリコール、ポリエチレニミンなど、反応性の高い官能基をもつモノマーの重合体例えばエポキシ基を有するポリグリシジルメタクリレート、シアノ基をもつポリアクリロニトリルなど、その他アクリル酸、メタクリル酸のエステル類($C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基をもつ)、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミドなどが一般に好適に用いられる。

上記ポリマーの製法は特に限定されず公知の重合方法が採用される。例えばラジカル重合、イオン重合、陽離重合等種々の重合法で製造される。該ポリマーの分子量を制御するために公知の方法を採用出来例えば連鎖移動剤、反応温度、時間、溶媒等の種々の条件を変化することにより目的の分子量のものを得ればよい。

これらのポリマーの平均分子重量範囲は歯科用セメントと供するに十分な強度を有する限り、特に限定されないが一般には5000~50万が好ま

しく、特に1万~10万が好ましく採用される。なぜなら分子量が低すぎると機械的強度が低下する場合があり、溶出の危険性が高くなるが、反対に高すぎると粉末表面に均一に被覆することができなくなる場合もあり効果が下がり、機械的強度も低下してくる場合もあるからである。

本発明に於ける前記ポリマーの添加量は粉末、ポリマー等の種類によつて異なるが一般には粉末成分に対して0.1~10重量%好ましくは0.5~3重量%の範囲が最も効果的である。一般に該ポリマーの添加量は少なすぎれば効果が現われなくなり、多すぎれば機械的強度が損なわれる傾向がある。

本発明に於いて前記ポリマーをセメント粉末に被覆する方法は特に限定されない。一般には例えば予めポリマーをメタノール、アセトン、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶かしておき、これにセメント粉末を添加混合してから溶媒を蒸発させて被覆する方法、又は触媒を含浸させた粉末上にモノマーを気体として少しずつ送り込みなが

ら粉末表面上で重合する方法等が好適に採用し得る。勿論上記手段は上記モノマーの共重合体でも、ポリマーの混合物でも応用することが可能である。

本発明に於ける溶剤成分と粉成分との混合比は特に限定されず、操作性、物性を考慮して決定すればよい。一般には液成分に対する粉成分即ち粉成分/液成分が重量比で0.5~5.0好ましくは1~3となる範囲で添加混合するのが一般に最も広く採用される。

本発明の歯科用セメント組成物は液成分と粉成分との混合に際して操作性が著しくすぐれている。しかも歯科用セメントの崩壊率が低く、機械的強度が大きい製品となる。従つて本発明が歯科薬で寄与する役割は物性的にすぐれているだけにとどまらず、操作性の良好な点で或いは二次的蝕を防止出来る点で計り知れないものがある。

本発明を更に具体的に説明するため以下実施例を挙げて説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例に掲げる物性値は次の仕方にて測定した。

崩壊率はJIS規格(JIS T6603)に従い、厚さ2mm、直径20mmのセメント円盤を成形して、水中に7日間37℃恒温下で浸漬後、水を蒸発除去し、150℃恒温槽中で乾燥してから、重量測定して残量の割合を求めた。圧縮強度は上記JIS規格に従い、直径6mm高さ12mmの円筒形のセメント成型体を作成して、37℃の水中7日間浸漬した後、圧縮試験器にかけて測定した。クロスヘツドスピードは0.5mmで行なつたものである。

上に述べたような可溶性ポリマーを被覆したセメント粉末とアクリル酸を含むポリカルボン酸水溶液とを混合練和してセメントとして治療部位へ充満、填塞することにより得られたセメントは他の物性を損うことなく、崩壊率を大巾に低下させたセメントを与える。以下実施例により具体的に示す。

実施例1

シカ29g、アルミナ16.5g、水晶石5g、フッ化カルシウム34.3g、フッ化アルミニウム5.3g、リン酸アルミニウム10gを

140℃ 3hr、電気炉中で焼成してガラス化し、ボールミルで粉砕して平均粒径20μの粉末を得た。これの30gをとり炭1g/1〜4に示す分子量のポリビニルピロリドンのメタノール溶液中に添加して攪拌下で溶液を蒸発させてポリビニルピロリドンを表面被覆したセメント粉末を得た。別にアクリル酸50g、イタコン酸50g、過酸化アンモニウム2.5g、水160gを滴下ロータから予め200gの水を入れたフラスコ中に90℃で滴下し2時間で滴下を終了させ、その後更に2時間重合させて分子量12000のアクリル酸とイタコン酸との共重合体を得た。この共重合体は5.5%の水溶液濃度とし、炭成分とした。この粉末をアクリル酸とイタコン酸の共重合体を重量比にして粉/液=1.4の割合で混合練和してセメントと成形した。このものの物性は炭1g/1〜4に示す。炭1g/炭8は、表面処理しない上記無機粉末を用いたときの結果を示した。

実施例2

実施例1と同じ組成の粉末を用いて下記の処理

で混合練和した。その結果は炭酸率0.9%、圧縮強度1160kg/cm²であった。

実施例9

実施例1と同じ粉末をポリエチレングリコール(分子量2万)1%で実施例1と同様の方法で処理した。処理粉末を実施例1と同じ液を用いて同様の方法で混練した。その結果は炭酸率0.9%、圧縮強度1100kg/cm²であった。

実施例10

実施例1と同じ粉末にポリエチレンイミン(分子量5万)1%をメタノール溶液中で処理した。この処理粉末を実施例1と同じ液を用いて練和した。その結果は炭酸率0.8%及び圧縮強度1180kg/cm²であった。

実施例11

アクリル酸50g、過酸化アンモニウム2.5g、水50gを滴下ロータから、予め水100gを入れたフラスコ中に90℃で滴下し、4時間で重合を終了させた。得られたポリアクリル酸は分子量14000のものであった。この重合体を55

を施した。ポリグリシジルメタクリレートを実施例1と同様の方法でメタノールの代わりにアセトン溶液中で表面被覆した。処理粉末を実施例1と同様のセメント液を用いて混合練和して炭1g/炭5〜7の物性値を得た。

炭1g/炭8

炭	可溶性ポリマー	平均分子量	炭加量	炭酸率	圧縮強度
1	ポリビニルピロリドン	1万	1	1.0%	1070 ^{kg/cm²}
2	"	4万	0.5	0.9	1240
3	"	"	1	0.5	1180
4	"	"	2	0.6	1170
5	ポリグリシジルメタクリレート	3万	0.5	0.8	1340
6	"	"	1	0.8	1310
7	"	"	2	0.7	1160
8	なし	—	—	1.4	1290

実施例8

実施例1と同じ粉末を用いてポリメチルメタクリレート(平均分子量6万)1%を同様の方法で表面処理した。炭酸としてはアセトンを用いた。処理粉末を実施例1と同じ液を用いて同様の方法

で水溶液として炭成分とした。この炭成分は炭成分/炭酸成分の比が1.4となるように実施例1で用いたと同じ炭成分と混合練和した。このようにして得た歯科用セメントの物性は、炭酸率0.6%及び圧縮強度1150kg/cm²であった。

特許出願人 徳山官達株式会社